

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(A n'utiliser que pour
la classement et les
commandes de reproduction.)

2.075.751

②① N° d'enregistrement national :
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

71.01776

①⑤ BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

②② Date de dépôt..... 20 janvier 1971, à 15 h 23 mn.
Date de la décision de délivrance..... 13 septembre 1971.
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 40 du 8-10-1971.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.).. C 07 d 49/00//A 01 n 9/00, 17/00.

⑦① Déposant : Société dite : SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED, résidant
au Japon.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Office Blétry.

⑤④ Dérivés de la thiohydantoïne et compositions herbicides les contenant.

⑦② Invention de :

③③ ③② ③① Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée au Japon le 21 janvier 1970,
n. 5.955/1970 au nom de la demanderesse.*

(b) Un procédé de préparation des dérivés de la thiohydantoïne de la formule (I) ou (I'), caractérisé (1) en ce qu'on fait réagir un dérivé d'isothiocyanate de phényle de formule

5



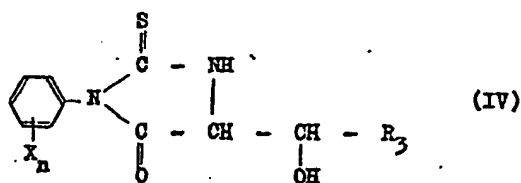
dans laquelle X et n ont les significations sus-indiquées, avec un dérivé d'acide-amino de formule

15



dans laquelle R_1 et R_2 ont les significations sus-indiquées, pour obtenir des dérivés de la thiohydantoïne de la formule (I), ou (2) en ce qu'on fait réagir un dérivé de la thiohydantoïne de formule

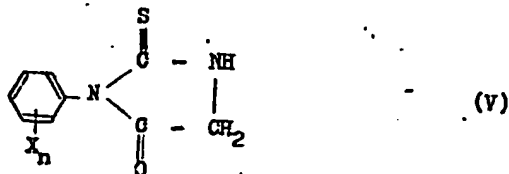
20



25

dans laquelle R_3 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, et X et n ont les significations sus-indiquées, avec une solution aqueuse d'un hydroxyde alcalin, pour obtenir des dérivés de la thiohydantoïne de la formule (I'), ou (3) en ce qu'on fait réagir un dérivé de la thiohydantoïne de formule

35



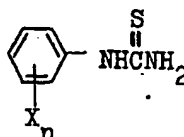
dans laquelle X et n ont les significations sus-indiquées, avec un dérivé d'aldéhyde de formule



5

dans laquelle R_4 est un groupe alkyle, pour obtenir des dérivés de la thiohydantoïne de formule (I'), ou (4) en ce qu'on fait réagir un dérivé de phénylthiourée de formule

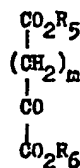
10



(VII)

dans laquelle X et n ont les significations sus-indiquées, avec un dérivé de carbonyl-diester de formule

20



(VIII)

dans laquelle R_5 et R_6 sont chacun un groupe alkyle, et n est un nombre entier de 1 à 3, pour obtenir des dérivés de la thiohydantoïne de la formule (I').

25 (c) Une composition herbicide contenant un support inerte et une quantité herbicide d'au moins un dérivé de la thiohydantoïne, de la formule (I) ou (I').

30 La demanderesse a fait la synthèse de divers dérivés de la thiohydantoïne et a recherché leur activité herbicide. La demanderesse a ainsi découvert que, de façon surprenante, les dérivés de la thiohydantoïne des formules (I) et (I') ont des activités herbicides plus fortes et plus étendues que les autres composés homologues mentionnés, par exemple, dans C.A., Vol. 57, 12470c, C.A., Vol. 69, 19080, et le brevet belge n° 62979 (1963).

35

Lorsqu'ils sont utilisés pour le traitement des mauvaises herbes avant qu'elles ne sortent de terre, les dérivés de la thiohydantoïne préparés par synthèse de la manière sus-indiquée par la demanderesse font preuve de fortes activités herbicides contre une

- grande variété de mauvaises herbes telles que, par exemple, l'herbe de basse-cour (*Echinochloa crus-galli*), la canche (*Eleocharis acicularis*), une espèce de carex (*Cyperus difformis*), la monochoria (*Monochoria vaginalis* Presl.), la centenille (*Linderna pyxidaria* L.),
- 5 l'herbe courte (*Rotala indica* Koehne), une espèce d'élatine (*Elatine orientalis*), etc.. et ils peuvent être efficacement utilisés pour lutter contre les mauvaises herbes de la famille de l'herbe et des graminées et contre les mauvaises herbes à feuilles larges.

- De façon plus surprenante, les composés suivant l'invention
- 10 peuvent permettre de lutter avec succès contre les mauvaises herbes des différentes espèces sus-indiquées sans présenter aucune phytotoxicité non seulement à l'égard des jeunes plants de riz transplantés mais également à l'égard des plants de riz directement semés. Par conséquent, les présents composés sont tout-à-fait excellents comme
- 15 herbicides pour les champs de riz. De plus, lorsqu'ils sont appliqués sur les champs des hautes terres, les présents composés ont de fortes activités herbicides contre de nombreuses mauvaises herbes, comme par exemple les mauvaises herbes de la famille de l'herbe et des graminées telles qu'une espèce de digitaria (*Digitaria sanguinalis*),
- 20 que le vulpin (*Alopecurus aequalis*) et que l'herbe de basse-cour (*Echinochloa crus-galli*), et contre des mauvaises herbes telles que le pourprier commun (*Portulaca Oleracea*), une espèce de renouée (*Polygonum longisetum*), le mouron des oiseaux (*Stellaria media*), une espèce d'ansérine (*Amaranthus retroflexus*), l'euphorbe (*Euphorbia*
- 25 *supina*) et une espèce de carex (*Cyperus microiria*), et ils peuvent être employés pour traiter les céréales, les fèves, haricots et légumes, les vergers, les gazons, les pâturages et les terres non cultivées.

Les présents composés ont une toxicité extrêmement faible pour les mammifères et les poissons.

- 30 La présente invention est illustrée plus en détail ci-après. Le procédé (1) est réalisé comme suit.

- Une solution alcoolique d'un dérivé de phénylisothiocyanate de la formule (II) est ajoutée à un sel alcalin d'un amino-acide de la formule (III), que l'on forme en ajoutant à l'acide une
- 35 quantité égale d'un hydroxyde alcalin sous forme d'une solution dans une petite quantité d'eau. Ensuite, le mélange résultant est chauffé à une température de 80° à 90°C pendant environ une heure, puis le solvant est chassé. On acidifie le résidu par addition d'acide.

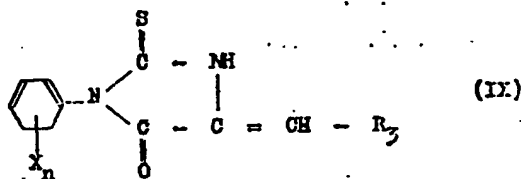
chlorhydrique dilué, puis on le laisse reposer un moment pour que des cristaux se déposent. On récupère les cristaux par filtration et on les fait recristalliser dans l'éthanol, pour obtenir un composé désiré de la formule (I). Lorsqu'on emploie un amino-acide hydroxylé

- 5 [l'un des radicaux R_1 et R_2 étant alors un atome d'hydrogène et l'autre un hydroxyalkyle dans la formule (III)], on peut opérer comme suit : On mélange une solution aqueuse de l'acide amino-acide hydroxylé et d'un hydroxyde alcalin avec une solution alcoolique de l'isothiocyanate de phényle (II), puis on agite vigoureusement à la température
- 10 ambiante la solution mixte résultante, on y ajoute de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique, on chauffe jusqu'à obtention d'un mélange homogène, puis on refroidit pour obtenir des cristaux.

Le procédé (2) est réalisé de la manière suivante :

- On met en suspension une thiohydantoïne de la formule (IX)
- 15 dans une solution aqueuse d'un hydroxyde alcalin, puis on agite suffisamment la suspension et on acidifie ensuite avec de l'acide acétique pour obtenir des cristaux de la formule (I'), de façon plus concrète de formule

20

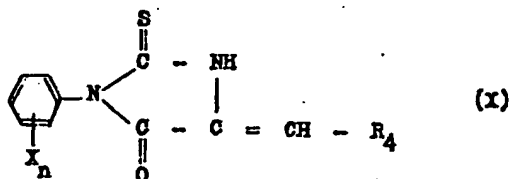


- 25 dans laquelle X et n ont les significations sus-indiquées et R_2 est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle.

Le procédé (3) est réalisé de la manière suivante :

- On incorpore de l'acétate de sodium à une solution dans l'anhydride acétique d'une thiohydantoïne de la formule (V) et d'un
- 30 dérivé d'aldéhyde de la formule (VI). On chauffe le mélange résultant pendant environ 3 heures, on le refroidit, puis on le laisse reposer dans l'eau pour obtenir des cristaux de formule (I'), d'une façon plus concrète de formule

35

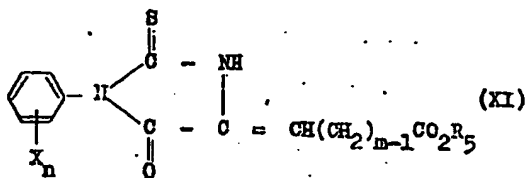


dans laquelle R_4 , X et n ont les significations sus-indiquées.

Le procédé (4) est réalisé de la manière suivante :

On fait réagir une phénylthiourée halogénée de la formule (VII) dans l'acide acétique avec un dérivé de diester carbonyle de la formule (VIII), tout en introduisant dans le mélange réactionnel de l'acide chlorhydrique sec. Ensuite, on laisse reposer le produit de la réaction à basse température, pour obtenir un dérivé de la thiohydantoinine de la formule (I'), de façon plus concrète de formule

10



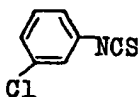
15

dans laquelle X , R_5 , m et n ont les significations sus-indiquées.

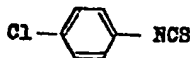
Plusieurs exemples de matières de départ employées pour préparer les présents composés sont indiqués ci-après.

Dérivés d'isothiocyanate de phényle (II) :

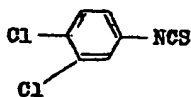
20



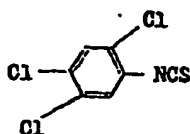
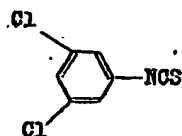
25

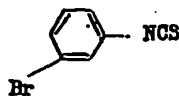


30



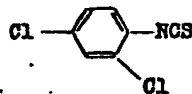
35





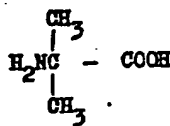
5

20

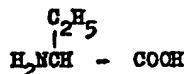


10 Dérivés d'acides-amino (III), d'aldéhydes (VI) et de diesters
carbonylés (VIII) :

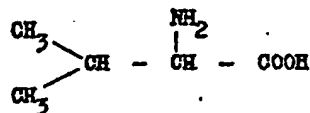
15



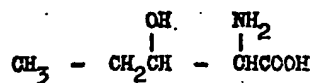
20



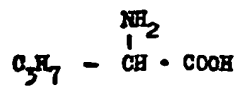
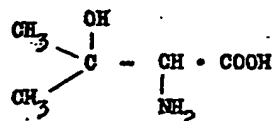
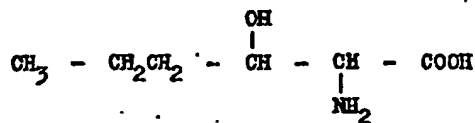
25

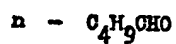


30

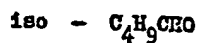


35



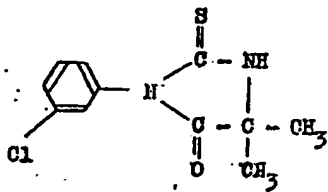
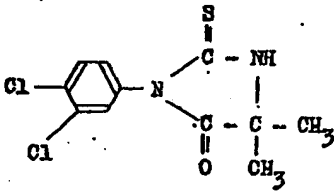
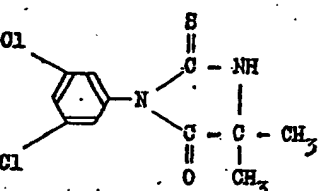
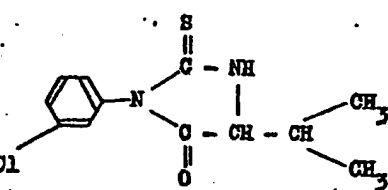


5



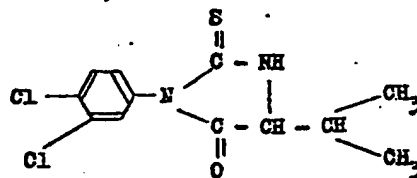
10

Des exemples de dérivés typiques de la thiohydantoïne appartenant à la présente invention sont énumérés ci-dessous.

Composé n°	Structure chimique	Point de fusion
15	(1)	
		177,0-178,0°C
20	(2)	
		168,0-169,0°C
25	(3)	
		172,0-174,5°C
30	(4)	
		183,0-184,0°C
35		

(5)

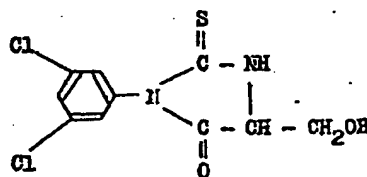
5



177 -178,5°C

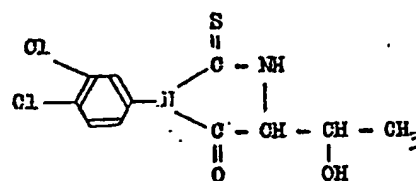
10

(6)

212,5°C
(decomp.)

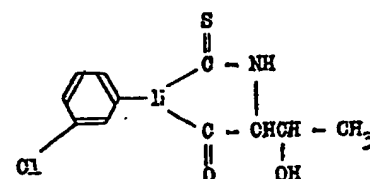
15

(7)

225,0°C
(decomp.)

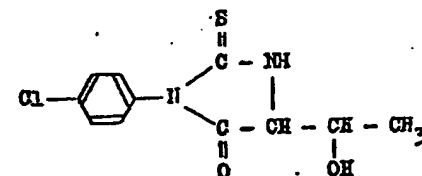
20

(8)

215,0°C
(decomp.)

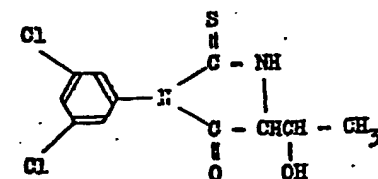
25

(9)

224,0°C
(decomp.)

30

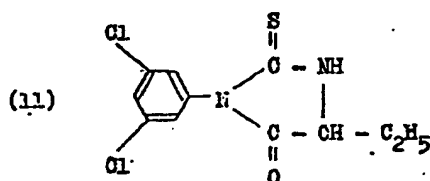
(10)



219,5-221,5°C

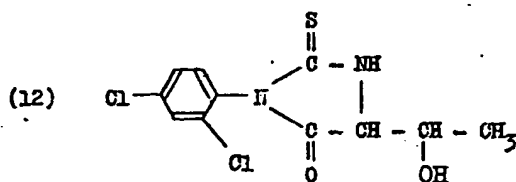
35

5



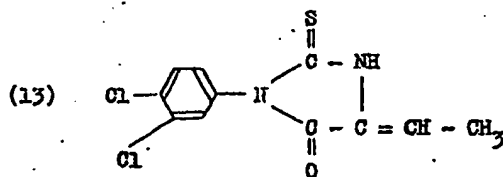
213,0-215,0°C

10



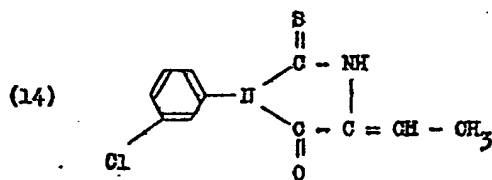
174°C (décomp.)

15



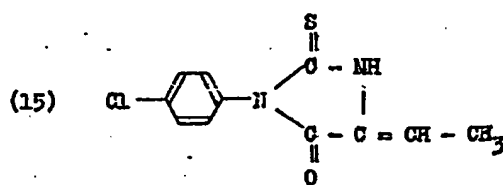
237,5-238,5°C

20



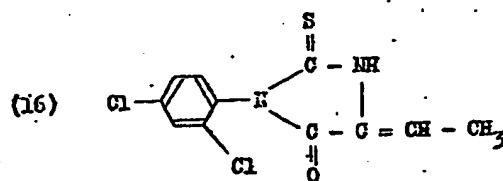
195,5-197,5°C

25



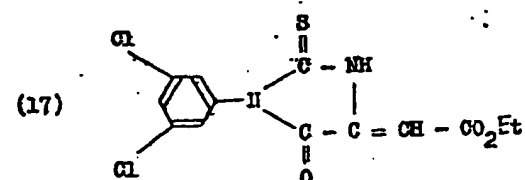
251,0-253,0°C

30



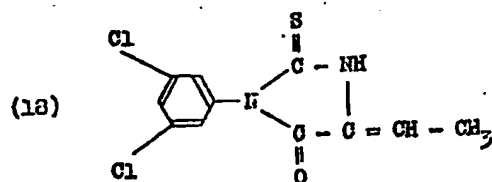
177 - 179°C

35



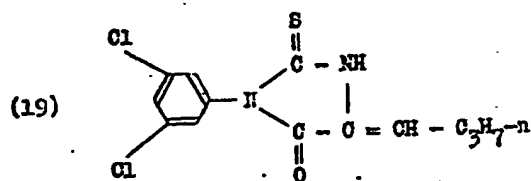
226,0-228,0°C

5



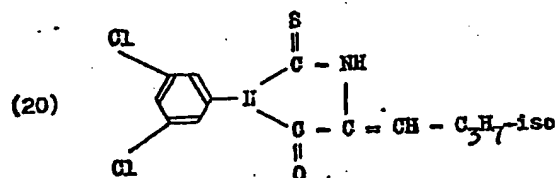
254,0-256,0°C

10



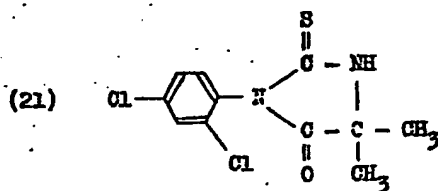
269,0-271,5°C

15



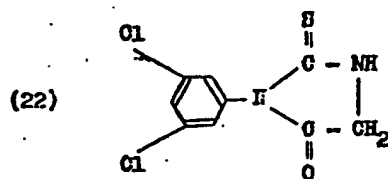
274,5-275,5°C

20



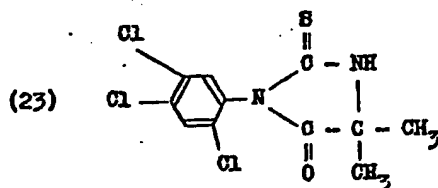
192,5-194,5°C

25



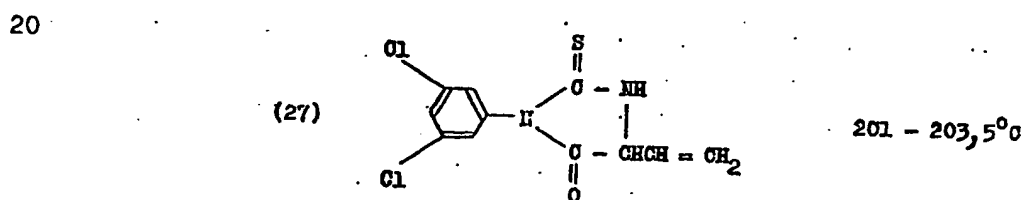
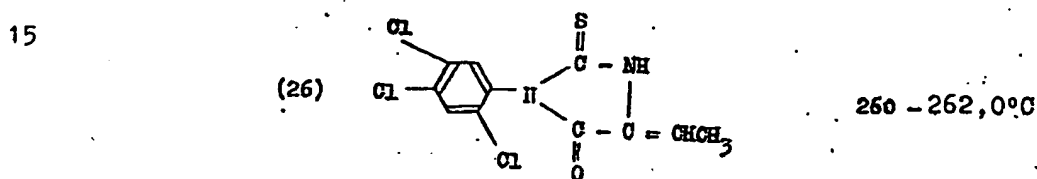
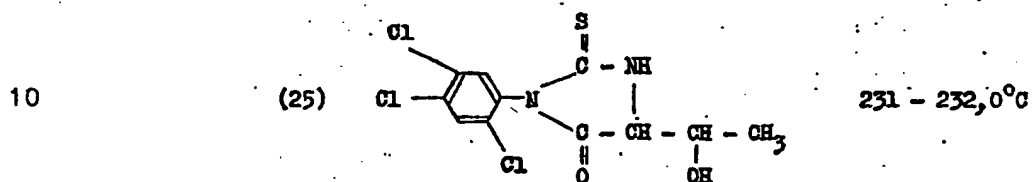
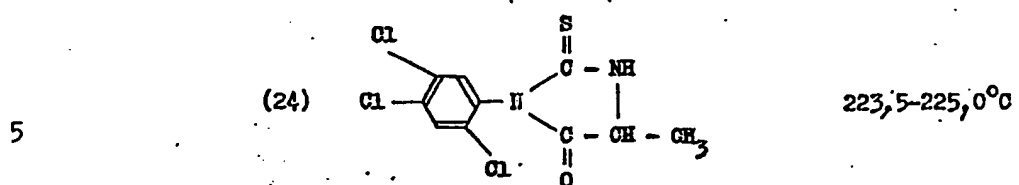
233 - 235°C

30



205 - 206,5°C

35



25 Pour l'application pratique, les composés suivant la présente invention ainsi obtenus peuvent être utilisés tels quels ou sous forme de l'une quelconque des préparations habituelles : granulés, poudres fines ou poussières, poudres mouillables et concentrés émulsifiables. Il convient de choisir telle ou telle préparation en fonction de la nature et de l'importance de la récolte à protéger et des buts de l'application.

Pour réaliser lesdites préparations contenant les présents composés, on utilise des supports solides tels que, par exemple, le talc, la bentonite, l'argile, le kaolin, la terre de diatomées, et la vermiculite ; des supports liquides tels que, par exemple, le benzène, les alcools, l'acétone, le xylène, le dioxanne, le méthyl naphthalène et la cyclohexanone ; et des émulsifiants, tels que, par exemple,

des esters sulfates d'alkyle, des alkyl sulfonates, des aryl sulfonates, des éthers de polyéthylène glycol et des esters d'alcools polyhydriques. Pour l'application pratique, on peut renforcer et rendre plus certaine l'efficacité des présents composés en les employant en mélange avec des agents tensio-actifs tels que des agents mouillants favorisant l'étalement, des agents favorisant l'adhérence et similaires. Il est aussi possible d'utiliser les présents composés en mélange avec des fongicides, des insecticides, des némato-
cides, d'autres herbicides et d'autres produits chimiques similaires pour l'agriculture, ainsi qu'avec des engrais.

La présente invention est illustrée plus en détail ci-après en référence à des exemples, mais, bien entendu, la nature des substances de départ employées pour les présents composés, les conditions réactionnelles, et la nature et les proportions des additifs incorporés aux présents composés ne sont pas limitées uniquement à celles indiquées dans les exemples, mais sont variables dans de larges limites. Dans les exemples, toutes les parties sont en poids.

Exemple 1

Poudre mouillable :

50 parties du composé (10), 5 parties d'un agent mouillant du type alkyl benzènesulfonate et 45 parties de terre de diatomées sont soigneusement pulvérisées et mélangées ensemble pour fournir une poudre mouillable.

Exemple 2

Poudre fine ou poussière :

7 parties du composé (3) et 93 parties d'argile sont soigneusement pulvérisées et mélangées ensemble pour former une poudre fine ou poussière.

Exemple 3

Granulés.

8 parties du composé (11), 35 parties de bentonite, 52 parties d'argile et 5 parties de lignosulfonate de sodium sont soigneusement pulvérisées et mélangées ensemble. Le mélange résultant est malaxé suffisamment avec de l'eau, puis il est granulé et séché pour fournir des granulés.

Exempl 4

C ncentré émulsifiable :

20 parties du composé (1), 15 parties d'un émulsifiant du

type éther de polyoxyéthylène glycol et 65 parties de cyclohexanone sont soigneusement mélangées ensemble pour fournir un concentré émulsifiable.

Exemple 5

- 5 3,1 g d'acide DL-aminoisobutyrique sont placés dans un ballon de 100 ml à 4 tubulures. On ajoute dans le ballon une solution de 1,2 g de soude caustique dans 10 ml d'eau et on agite le mélange résultant pour obtenir un sel de sodium d'acide-amino. Dans ce sel de sodium, on ajoute goutte-à-goutte sous agitation et à la température ambiante une solution de 5,4 g d'isothiocyanate de n-chlorophényle dans 40 ml d'alcool. Après la fin de l'addition goutte-à-goutte, on chauffe à reflux le mélange résultant pendant environ 1 heure, on le refroidit, on le débarrasse du solvant, puis on l'acidifie à l'acide chlorhydrique dilué, pour provoquer le dépôt de cristaux.
- 10 On récupère ces cristaux par filtration et on les fait recristalliser dans le mélange éthanol-eau, pour obtenir le présent composé(1) ; rendement : 87 % ; point de fusion : 177,0-178°C.

Analyse élémentaire :

	C	H	N	S	Cl
20 Calculé (%)	51,86	4,35	11,00	12,59	13,92
Trouvé (%)	51,89	4,32	11,08	12,25	14,18

On a obtenu, en opérant comme ci-dessus, les présents composés (2), (3), (4), (5), (11), (21), (22), (23), (24) et (27).

Exemple 6

- 25 Dans une solution de 3,6 g de thréonine et de 1,6 g d'hydroxyde de potassium dans 10 cm³ d'eau, on fait tomber goutte-à-goutte, à la température ambiante et en un temps d'environ 10 minutes, une solution de 6,1 g d'isothiocyanate de 3,5-dichlorophényle dans 75 cm³ d'éthanol. On agite la solution mixte à la température ambiante pendant 2 heures, on y ajoute 100 cm³ d'acide acétique glacial et 15 cm³
- 30 d'acide chlorhydrique concentré; on chauffe le mélange jusqu'à ce que la solution devienne homogène, puis on refroidit celle-ci avec de la glace pour provoquer le dépôt de cristaux. On récupère ces cristaux par filtration, puis on les fait recristalliser dans l'éthanol, pour
- 35 obtenir le présent composé(10) ; rendement 74 % ; point de fusion 219,5-221,5°C.

Analyse élémentaire :

71 01776

15

2075751

	C	H	N	S	Cl
Calculé (%)	43,29	3,30	9,18	10,51	23,24
Trouvé (%)	42,95	2,98	8,90	10,83	23,17

En opérant de la même manière que ci-dessus, on a obtenu
5 les présents composés (6), (7), (8), (9), (12) et (25).

Exemple 7

De la 3-(3',5'-dichlorophényl)-5- α -hydroxyéthyl-thiohydantoïne, obtenu par synthèse à partir de la thréonine, est ajoutée
graduellement à une solution aqueuse 1N de soude caustique. Lorsque
10 la solution, qui était incolore, devient rose, puis jaune, on acidifie
par addition d'acide acétique, puis on agite pendant 30 minutes pour
provoquer le dépôt de cristaux. On récupère ces cristaux par filtra-
tion, puis on les fait recristalliser dans une solution aqueuse d'é-
thanol, pour obtenir le présent composé (18) ; rendement 80 % ;
15 point de fusion : 254,0-256,0°C.

Analyse élémentaire :

	C	H	N	S	Cl
Calculé (%)	46,01	2,81	9,76	11,17	24,69
Trouvé (%)	45,87	2,65	9,54	10,93	24,74

Exemple 8

A une solution de 6,5 g de 3-(3',5'-dichlorophényl)-2-thio-
hydantoïne et de 1,8 g de n-butylaldéhyde dans 30 cm³ d'anhydride
acétique, on ajoute 6 g d'acétate de sodium et on fait chauffer à
reflux le mélange résultant sous agitation pendant 3 heures, puis
on le refroidit. Ensuite, on verse le mélange dans 200 cm³ d'eau, puis
25 on le laisse reposer en agitant de temps en temps pour provoquer le
dépôt des cristaux. On récupère ces cristaux par filtration, puis on
les fait recristalliser dans l'acide acétique, pour obtenir le présent
composé (19) ; rendement: 58 %; point de fusion : 269,0 - 271,5°C.

Analyse élémentaire :

	C	H	N	S	Cl
30 Calculé (%)	49,53	3,84	8,89	10,17	22,50
Trouvé (%)	49,78	3,60	9,11	9,85	22,64

En opérant de la même manière que ci-dessus, on a obtenu le
présent composé (20).

Exemple 9

35 Dans une solution de 6,6 g de 3,5-dichlorophénylthiourée
dans 50 cm³ d'acide acétique glacial, on fait tomber goutte-à-goutte
en un temps de 10 minutes, tout en introduisant de l'acide chlorhydri-
que gazeux sec, une solution de 5,6 g d'oxalo-acétate de diéthyle

dans 20 cm³ d'acide acétique glacial. Après la fin de l'addition goutte-à-goutte, on introduit de l'acide chlorhydrique sec à la température ambiante pendant 30 minutes, puis on laisse reposer la solution mixte pendant une nuit à 0°C pour provoquer le dépôt de cristaux. On récupère ces cristaux par filtration, puis on les fait recristalliser dans l'éthanol, pour obtenir le présent composé (17) ; rendement 77 % ; point de fusion : 226,0-228,0°C.

Analyse élémentaire : C H N S Cl					
Calculé (%)	45,23	2,92	8,12	9,29	20,54
10 Trouvé (%)	45,40	2,75	7,98	9,12	20,18

Pour prouver les effets remarquables des présents composés comme herbicides, des exemples d'essais typiques sont rapportés ci-après de façon détaillée. Dans ces exemples, les noms des composés sont représentés par les nombres représentant les composés précédemment indiqués à titre d'exemples.

Exemple d'essai 1

Application avant la sortie de terre des plantés :

Des graines de radis, d'herbe de basse-cour, de concombre, de chénopode ou arroche et de centenille sont semées individuellement dans des pots à fleurs. Après avoir recouvert les graines de terre, on applique individuellement sur la terre les composés essayés en les quantités indiquées dans le tableau 1. Ensuite, on fait pousser les plantes en serre et, 20 jours après l'application desdits composés, on détermine les effets herbicides des composés individuels, en vue d'obtenir les résultats, qui sont rapportés dans le tableau 1. Les effets herbicides sont évalués par des chiffres allant de 0 (aucun endommagement) à 5 (destruction complète). Tous les composés ont été mis sous forme de concentrés émulsionnables, dont on a utilisé des dilutions aqueuse.

71 01776

17

2075751

Tableau 1 : effets herbicides par application avant la sortie de terre des plantes

	5	Nom du composé	quantité de l'ingrédient actif (g/are)	Effets herbicides sur				
				radis	herbe de basse-cour	concombre	chénopode	centenille
		(1)	100	3	5	1	4	4
			50	1	4	0	4	3
10		(3)	100	4	5	3	5	5
			50	2	5	1	5	5
15		(4)	100	1	4	2	4	4
			50	0	3	0	2	2
		(5)	100	0	4	0	4	4
			50	0	3	0	2	2
20		(9)	200	0	3	0	3	4
			100	0	2	0	1	1
		(10)	200	1	3	0	4	3
			100	0	3	0	2	1
25		(11)	100	3	5	3	5	5
			50	1	5	0	1	3
30		(21)	200	1	3	1	3	4
			100	0	3	0	2	2
		Pentachlorophénol (témoin)	100	4	3	3	4	4
			50	1	2	2	2	2
35		3-Phényl-5,5-diméthyl-2-thiohydantoiné (C.A., 57 12470c) (témoin)	200	0	0	0	1	0
			100	0	0	0	0	0

5	3-Phényl-5-benzylidène-2-thiohydantoïne (C.A., 69 19080) (témoin)	200	0	0	0	0	0
		100	0	0	0	0	0
10	3-(m-Chloro-phényl)-5,5-diméthyl-hydantoïne (brevet belge 62979 (1963)) (témoin)	200	1	0	0	1	1
		100	0	0	0	0	0

Exemple d'essai 2

15 Des pots de Wagner de 14 cm de diamètre, qui ont été individuellement remplis avec 1,5 kg de sol d'un champ de riz, sont amenés au même état que les champs de riz. On transplante dans ces pots de jeunes plants de riz, qui sont au stade des trois feuilles.

20 En outre, on sème dans les pots des graines de plants de riz et d'herbe de basse-cour et, après avoir recouvert ces graines de sol, on fait pousser en serre les plantes soumises à l'essai. Deux jours après avoir semé les graines, on applique sur le sol, individuellement, des quantités données des composés essayés, en imbibant le sol d'eau.

25 Les mauvaises herbes à feuilles larges, qui germent, sont la monochoria, la centenille et l'herbe courte. Au bout de 25 jours, on détermine les effets herbicides des composés essayés et leur phytotoxicité à l'égard des jeunes plants de riz; les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 2. Les effets herbicides et la phytotoxicité sont évalués par des chiffres allant de zéro (aucun endommagement)

30 à 5 (destruction complète).

71 01776

19

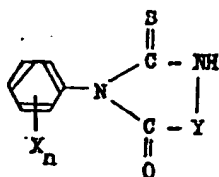
2075751

Tableau 2 - Effets herbicides par application sur un sol imbibé d'eau

Nom du composé	Quantité de l'ingrédient actif (g/are)	Effet herbicide sur		Phytotoxicité pour le riz	
		herbe de basse-cour	mauvaises herbes à feuilles larges	riz semé directement	riz transplanté
(2)	50	5	5	3	0
	25	5	4	1	0
(3)	50	5	5	3	0
	25	5	5	1	0
(6)	100	5	5	1	0
	50	4	3	0	0
(10)	50	5	5	0	0
	25	5	5	0	0
(15)	100	5	4	0	0
	50	3	2	0	0
(17)	100	4	5	1	0
	50	3	3	0	0
(18)	50	5	5	0	0
	25	5	5	0	0
(19)	50	5	5	0	0
	25	4	5	0	0
Pentachloro-phénol (témoin)	50	4	5	5	3
	25	3	5	3	1

REVENDICATIONS

1.- Dérivé de la thiohydantoïne de formule

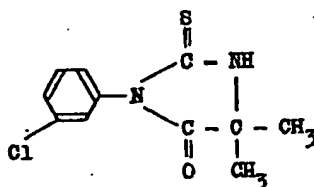


(A)

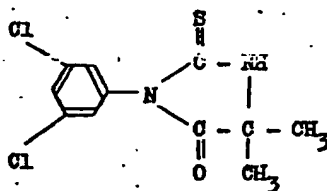
dans laquelle X est un atome d'halogène, n est un nombre entier de 1 à 3 et Y est $\begin{smallmatrix} \text{---C---R}_1 \\ | \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix}$ ou ---CR dans lesquelles R_1 et R_2 sont chacun

un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, hydroxyalkyle, alcényle, alkoxy-carbonyl ou alkoxy-carbonylalkyle, et R est un groupe alkylidène ou alkoxy-carbonylalkylidène.

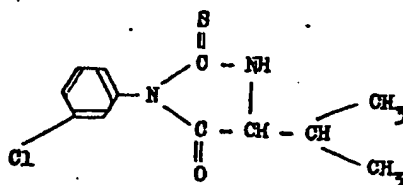
2.- Composé de formule



3.- Composé de formule

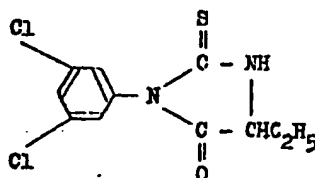


4.- Composé de formule



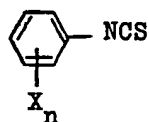
5.- Composé de formule

5



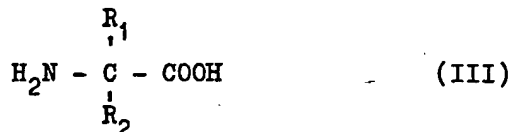
6.- Procédé de préparation des dérivés de la thiohydantoïne
 10 de la formule (A) indiquée et définie dans la revendication 1,
 caractérisé en ce qu'on fait réagir un dérivé de l'isothiocyanate d
 phényle de formule

15



(II)

dans laquelle X et n ont la même signification que dans la revendica-
 20 tion 1, avec un dérivé d'acide-amino de formule



(III)

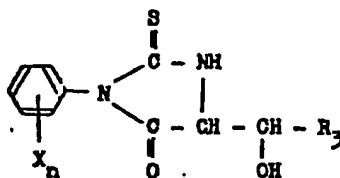
25

dans laquelle R₁ et R₂ ont les mêmes significations que dans la revendica-
 tion 1, pour obtenir des dérivés de la thiohydantoïne de la formule
 (A) dans laquelle Y est -CR-R₁ et R₁ et R₂ ont les significations
 sus-indiquées.

30

7.- Procédé de préparation des dérivés de la thiohydantoïne
 ne de la formule (A) indiquée et définie dans la revendication 1,
 caractérisé en ce qu'on fait réagir un dérivé de la thiohydantoïne
 de formule

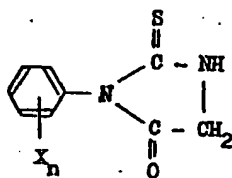
35



(IV)

dans laquelle R_3 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, et X et n ont la même signification que dans la revendication 1, avec une solution aqueuse d'un hydroxyde alcalin, pour obtenir des dérivés de la thiohydantoïne de la formule (A) dans laquelle Y est $-\overset{|}{\underset{|}{C}}R$ et R a la même signification que dans la revendication 1.

8.- Procédé de préparation des dérivés de la thiohydantoïne de la formule (A) indiquée et définie dans la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir un dérivé de la thiohydantoïne de formule



(V)

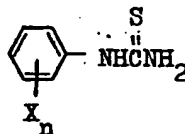
dans laquelle X et n ont la même signification que dans la revendication 1, avec un dérivé d'aldéhyde de formule



(VI)

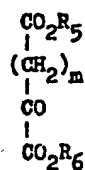
dans laquelle R_4 est un groupe alkyle, pour obtenir des dérivés de la thiohydantoïne de la formule (A), dans laquelle Y est $-\overset{|}{\underset{|}{C}}R$ et R a la même signification que dans la revendication 1.

9.- Procédé de préparation des dérivés de la thiohydantoïne de la formule (A) indiquée et définie dans la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir un dérivé de la phénylthiourée de formule



(VII)

dans laquelle X et n ont la même signification que dans la revendication 1, avec un dérivé de diester carbonylé de formule



(VIII)

dans laquelle R_5 et R_6 sont chacun un groupe alkyle et m est un nombre entier de 1 à 3, pour obtenir des dérivés de la thiohydantoïne de la formule (A), dans laquelle Y est $-\overset{|}{\text{C}}\text{R}$ et R a la même signification que dans la revendication 1.

10 10.- Composition herbicide contenant un support inerte et une quantité herbicide d'au moins un dérivé de la thiohydantoïne de la formule générale (A), indiquée et définie dans la revendication 1.

15 11.- Composition herbicide suivant la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle contient en outre des fongicides, des insecticides ou d'autres herbicides ou une combinaison de ces différentes substances.

12.- Composition herbicide suivant la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle est sous forme de poudre fine ou poussière, de poudre mouillable ou de concentré émulsifiable.

20 13.- Utilisation comme herbicide des dérivés de la thiohydantoïne de la formule générale (A) indiquée et définie dans la revendication 1.